

WEST

Generate Collection

Print

L4: Entry 105 of 121

File: DWPI

Jan 9, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-049204

DERWENT-WEEK: 199007

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-solvent polyurethane reactive adhesive - contg. prepolymer with poly:ether and poly-aryl-isocyanate gps. and polyfunctional cpd.

PRIORITY-DATA: 1988JP-0150436 (June 17, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02003489 A	January 9, 1990		007	

INT-CL (IPC): C09J 175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02003489A

BASIC-ABSTRACT:

A polyurethane adhesive consists mainly of (A) a prepolymer contg. active NCO gps. and (B) a polyfunctional cpd.. (A) is obtd. by reacting a polymer precursor (contg. a branch unit of formula -OCH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂O- (I) or -OCH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CO- (II) in its main chain and active hydrogen gps. in its ends) with an organic polyisocyanate mixt. contg. at least 10 wt% of a polyisocyanate cpd. of formula (III). There is an excess of total active isocyanate gps. to total active hydrogen. Polyurethane adhesive opt. contains 5-75 wt% of CaCO₃, talc, and/or TiO₂.

(A) is pref. polyester, polyester polyurethane or polycarbonate type and contains pref. more than 5 (more pref. 10) wt% of structural units of (I) or (II). (B) contains more than 2 active hydrogens, such as active hydrogen atom, thiol, amino, and carboxyl gps. alone or in mixt.

USE/ADVANTAGE - The adhesive is suitable for structural or mesostructural adhesion due to excellent normal adhesion strength to various substrates, esp. plastics or its superior durability.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-003489

(43)Date of publication of application : 09.01.1990

(51)Int.Cl.

C09J175/04

C09J175/04

(21)Application number : 63-150436

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1988

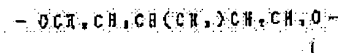
(72)Inventor : KATO SHINYA
AKAZAWA TOSHIYUKI

(54) REACTIVE SOLVENTLESS POLYURETHANE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a reactive solventless adhesive having excellent adhesive strength to various plastics and excellent durability by employing as a principal component a resin-forming compsn. comprising a particular prepolymer contg. active isocyanate groups and, added, thereto, a polyfunctional compd.

CONSTITUTION: This polyurethane adhesive comprises as a principal component a resin-forming compsn. composed of a prepolymer having active isocyanate groups and a polyfunctional compd. As the prepolymer, use is made of one obtd. by reacting an org. polyisocyanate contg. a compd. of formula III in an amt. of at least 10wt.% with a polymer precursor comprising, in the principal chain molecule, branched structure units represented by formula I or II and having active hydrogenatoms at terminals thereof, in such proportions that the whole amt. of active isocyanate groups is in excess of that of the active hydrogenatoms. General formulation recipe can be applied to the above-mentioned adhesive as long as the purpose thereof is not impaired. In many cases, talc, titanium oxide, calcium carbonate, etc., may be pref. added.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2003 ACS
AN 113:80059 CA
TI Solvent-free reaction-type polyurethane adhesives
IN Kato, Shinya; Akazawa, Toshiyuki
PA Kuraray Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese
IC ICM C09J175-04
ICS C09J175-04
CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 02003489	A2	19900109	JP 1988-150436	19880617 <--
PRAI	JP 1988-150436		19880617		
AB	Title adhesives for plastics comprise active H-contg. polyfunctional compds. and NCO-terminated prepolymers contg. OCH ₂ CHMe(CH ₂) ₆₀ units in the main chain and >10% polymethylene polyphenylene polyisocyanate (I), providing the NCO groups being in excess. MDI 42.9, poly(.beta.-methyl-.delta.-valerolactone) glycol (II) 28.5, and I 28.6 parts were heated at 80.degree. to give an NCO-terminated prepolymer, which was mixed (NCO/OH 1.2) with polyoxypropylated glycerol OH value 253 mg KOH/g to give an adhesive with peel strength to PVC 73 kg/cm ³ (substrate broken), compared with 33 for a similate adhesive contg. a prepolymer prepd. from polypropylene glycol instead of II.				
ST	polyurethane bicomponent solventless adhesive; polymethylvalerolactone polyurethane bicomponent adhesive; polymethylene polyphenylene polyisocyanate polyurethane adhesive; PVC adhesive bicomponent polyurethane				
IT	Urethane polymers, uses and miscellaneous RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (polyester-polyoxyalkylene-, adhesives, bicomponent solvent-free, for plastics)				
IT	Adhesives (solventless, two-component, polyester-polyoxyalkylene-polyurethane, for plastics)				
IT	9002-86-2 RL: USES (Uses) (adhesives for, bicomponent solventless polyester-polyoxyalkylene-polyurethanes as)				
IT	25791-96-2D, reaction products with polyisocyanates and poly(methylvalerolactone) glycol 99394-02-2D, diol derivs., reaction products with polyisocyanates and polypropoxylated glycerol 128757-07-3 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (adhesives, manuf. of bicomponent solvent-free, for plastics)				
IT	101-68-8D, reaction products with polypropoxylated glycerol and polyester diols 9016-87-9D, reaction products with polypropoxylated glycerol and polyester diols 26471-62-5D, reaction products with polypropoxylated glycerol and polyester diols RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (adhesives, manuf. of bicomponent solventless, for plastics)				

⑫ 公開特許公報(A) 平2-3489

⑬ Int. Cl.⁸

C 09 J 175/04

識別記号

J F F A
J F B B

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 無溶剤ポリウレタン反応型接着剤

⑯ 特 願 昭63-150436

⑰ 出 願 昭63(1988)6月17日

⑱ 発 明 者 加 藤 晋 哉 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 赤 沢 敏 幸 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

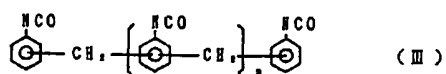
但し $n \geq 1$

1. 発明の名称

無溶剤ポリウレタン反応型接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) 活性イソシアネート基を含むプレポリマーと多官能化合物とからなる樹脂形成性組成物を主体とするポリウレタン系接着剤において該プレポリマーが主鎖分子内に下記(I)式または(II)式で示される分岐構造単位を有し、末端に活性水素基を有する高分子前駆体に下記(III)に示される化合物を10重量%以上含む、有機ポリイソシアネートを全活性水素に対し全活性イソシアネート基が過剰量になる割合で反応させたものを用いることを特徴とする無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤。



(2) 樹脂形成性組成物が、炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタンよりなる群より選ばれる無機粉体の少なくとも一種を5~75重量%含有する組成である請求項1に記載の無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤。

3. 発明の詳細な説明、

(産業上の利用分野)

本発明は、各種接着体、特に各種プラスチックに良好な接着力、耐久性を示す接着剤に関する。

(従来の技術)

これまで、無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤としてポリエーテル系あるいは各種ポリエステル系ポリオールを用いたものは各種発明されている。しかしながら、従来のポリオールを用いた接着剤では各種接着体、特にプラスチックに対する接着強度が低く満足できるものは得られていない。特にABS樹脂、硬質塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート、FRPに対しては従来の接着剤ではプライマー処理を施さなければ接着強度は非常に低い。

それ故プライマー処理等の表面処理が必要であり生産能率、作業性が低下するなど多くの難点がある。更に、高温高湿下における接着強度の低下が著しく耐久性能の面で難点がある。いわゆる構造用又は準構造用接着剤としては使用不適とされ本格的には実使用されていない。

(発明が解決しようとする課題)

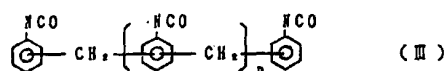
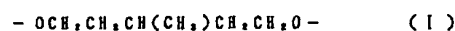
本発明は、以上の現状に鑑み、構造用または準構造用に適した優れた常態接着力、耐久性を有す無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤を得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者等はウレタン系接着剤の基本分子構造単位に注目し、接着性能を充分発揮せしめるべく検討し、特定構造を有すポリエステル系重合体をベースとし、多官能化合物を特定量配した組成物を主体とした無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤を見出し本発明を完成したものである。即ち従来のポリアルキレンポリオールとか直鎖ポリラクトンとか、さらには直鎖のジオール残基や炭素数5

以下の分岐ジオール残基を構成単位とするポリエステル系重合体をベースにするウレタン系接着剤に比較して本発明の接着剤は各種被着体、特に各種プラスチックに対し高い常態接着力、耐低温性、耐久性(耐水性、耐熱性)等に優れるので、構造用又は準構造用接着剤として実用性が高いことを見出した。

本発明は活性イソシアネート基を含むプレポリマーと多官能化合物とからなる樹脂形成性組成物を主体とするポリウレタン系接着剤において該プレポリマーが主鎖分子内に下記(I)式または(II)式で示される分岐構造単位を有し、末端に活性水素を有する高分子前駆体に下記(III)に示される化合物を10重量%以上含む、有機ポリイソシアネートを全活性水素基に対し全活性イソシアネート基が過剰量になる割合で反応させたものを用いることを特徴とする無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤である。



(III)式においてnは1以上、好ましくは1~4の整数であり、nが1以上の化合物の混合物であるのがよい。

本発明において用いられるプレポリマーは主鎖分子内に上記(I)式または(II)式で示される分岐構造単位を有し、末端に活性水素を有する高分子前駆体に、上記(III)式で示される化合物を10重量%以上含む有機ポリイソシアネートを全活性水素に対し全活性イソシアネート基が過剰量になる割合で反応させることにより得られる。

上述の前駆体としては、上記(I)式又は(II)式で示される構造単位が導入され、その末端にイソシアネート基が導入可能な活性水素を有するものが挙げられる。前駆体骨格において、上記(I)式又は(II)式で示される構造単位が導入されれば、その導入法は制限はない。任意のジカルボン酸成分との反応で導入されるポリエステル型であるの

が特に良い。ポリエステルポリウレタンやポリカーボネート等で導入されていてもよい。前駆体中、上記(I)式又は(II)式で示される構造単位の含有割合は特に制限はないが、前駆体中通常は5重量%以上、とりわけ10重量%以上で用いられる場合が多い。

~~前駆体がポリエステル系である場合において~~は上記式(I)の分岐構造単位を含む前駆体の例としては、ジカルボン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールとを、要すれば他種の多官能のポリオールとかポリカルボン酸の存在下に縮重合せしめて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。ここで共重合可能なモノマージオールとしては特に制限は無く、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の直鎖ジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の分岐ジオールさらにはジエチレングリコール等およびこれらの任意の混合物が用いられる。中でも1,6

ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の炭素鎖長が5~12のポリオールを共重合したポリエステルポリオールが得られた接着剤の塗工性、接着性、耐水性、耐衝撃性等の面から好適に用いられる場合が多い。縮重合に用いられるジカルボン酸としては特に制限はなく、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびこれらの任意の混合物が用いられる。中でもアジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の脂肪族ジカルボン酸が得られた接着剤の塗工性、接着性、耐水性、耐衝撃性等の面から好適に用いられる場合が多い。

上記式(Ⅲ)の分岐構造単位を含む前駆体の例としてはポリ(β -メチル- δ -バレロラクトン)ポリオールが挙げられる。具体的には β -メチル

- δ -バレロラクトンをエチレングリコールやブチレングリコール場合によつてはトリメチロールプロパン等の低分子多価アルコールをもちいて開環重合することにより得られる。

前駆体がポリエステルポリウレタン系である場合はポリエステルポリオールは上記のポリエステルポリオールの場合と同様の組成であつて良い。前駆体の分子量に制限はないが、通常は数平均分子量で500~500000、中でも800~20000で用いられる場合が多い。 nw

本発明において、プレポリマーを得るために用いられるポリイソシアネートとしては、上記(Ⅲ)式で示されるポリイソシアネートを使用する。該ポリイソシアネートはプレポリマーの粘性を適切に保つことも容易にする。従つて該ポリイソシアネートを使用することにより得られた接着剤は、塗工性、接着性、耐水性、耐衝撃性等の全てにおいて満足する性能を有す。該ポリイソシアネートは単独または他のイソシアネートと混合して用いられる。本発明において最も好ましい例はポリ

イソシアネートとして、上記(Ⅲ)式の化合物を20重量%以上含み、残余成分が芳香族ジイソシアネートである。混合割合は目的とする接着剤の粘性等により、適宜設定されるべきである。

上記混合されるべき他のイソシアネートとしては特に制限はない。イソシアネート基を分子内に2個含有する公知の脂肪族、脂環族又は芳香族ジイソシアネートが包含される。通常、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)又はイソホロンジイソシアネート(IHDI)が用いられる。他にp-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロジイソシアネート等も用いることができる。これらの中で、MDI又はTDI等の芳香族ジイソシアネートが得られた接着剤の塗工性、接着性、耐水性、耐衝撃性等の面から好適に用いられる場合が多い。

上記プレポリマーの製造は特に制限はなく、通

常のウレタン化反応に用いられる方法が適用できる。例えば、前記ポリイソシアネートに前記高分子前駆体を逐次または同時に添加して反応させることができる。このとき、上記前駆体に加えてジアミン化合物、チオール化合物等を同時または逐次に添加して反応させてもよい。

このようにして得られたプレポリマーは、その粘度は何等制限は無いが、通常は25℃において1~5000、さらには5~3000ポイズで用いられる場合が多い。

本発明において活性水素基を有す多官能化合物とは前記活性イソシアネート基を含むプレポリマーと反応活性な基(活性水素)を同一分子内に2個を越えて有す化合物である。

活性末端基としては水素^{原子}基、チオール基、アミノ基、カルボキシル基等の単独もしくはそれらの任意の配合組成が例示される。

水酸基含有多官能化合物としてはひまし油(リシノール酸トリグリセライド)、多糖類等の天然ポリオール、多官能ポリエーカプロラクトンポ

リオール、多官能ポリ-β-メチル-δ-バレオラクトンポリオール、多官能ポリエステルポリオール、多官能ポリカーボネートポリオール、多官能ポリエステルポリウレタンポリオール、多官能ポリプロピレンポリオール、多官能ポリエチレン-プロピレンポリオール等が例示される。中でもひまし油（リシノール酸トリグリセライド）、多官能ポリ-β-メチル-δ-バレオラクトンポリオール、多官能ポリエステルポリオール、多官能ポリプロピレンポリオール、多官能ポリエチレン-プロピレンポリオール等の単独もしくはそれらの任意の混合組成が、とりわけ多用されるばあいが多い。多官能ポリエステルポリオールにあつては上記主鎖形成性前駆体の製造に用いた原料の組合せに多官能重合性化合物を併用して得られる。そこで用いられる多官能重合性化合物としては例えばトリメチル^{ロー}プロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多官能ポリオール類、アコニット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸類の単独もしくは任意の混合組成があ

調整された多官能性化合物を用いる場合、特に剪断接着力及び剥離接着力のバランスがよくなる。

本発明に用いる前記活性イソシアネート基を含むプレポリマーおよび活性水素基を有する多官能化合物を主体とする接着剤はそのまま用いることができるが、接着剤の用途、塗工方法、要求性能によつては通常のウレタン化反応に公知の触媒を添加することができる。添加にあつては前記プレポリマーおよび多官能化合物の混合時に添加する方法、一方もしくは両方に予め添加しておく方法等があるが、通常は多官能化合物にあらかじめ添加しておく事が多い。そのような触媒としてはトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、モルフォリン、ジアザビスクロウンデセンおよびその塩等のアミン類、ジブチルチンジラウレート、トリメチルチンハイドロオキシサイド、塩化第二スズ、カリウムオレエート、スタナスオクトエート等の金属塩類があるが、なかでもジアザビスクロウンデセンおよびその塩等のアミン類、ジブチルチンジラウレートが接着性、作業適性、耐久性等

る。

アミノ基含有多官能化合物としては、トリエチレンテトラミン、ピペラジン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等が例示される。

これらの多官能化合物は単独又は任意の配合組成で用いられることができるが、好ましくは水酸基含有多官能化合物又は水酸基含有多官能性化合物とアミノ基含有多官能化合物との配合組成である。該多官能化合物は水酸基価が30~1000の範囲内であることがよい。水酸基価を適度に調節することにより構造用又は単構造用に通じた優れた常態接着力及び耐久性を有する反応型接着剤を得ることができる。より好ましい水酸基価は50~600の範囲内である。

このようにして得られた活性水素基を有する多官能化合物はその粘度は何等制限は無いが、通常は25℃において0.1~5000、さらには0.5~2000ポイズで用いられる場合が多い。また、このようにして得られた多官能化合物の平均分子量は通常5000以下である。平均分子量を200~³⁰⁰⁰~~5000~~の範囲内で

の面で良好に使用される場合が多い。その配合量は使用される触媒の種類、前記活性イソシアネート基を含むプレポリマーおよび活性水素基を有する多官能化合物の組成、接着接合部位の要求性能等によつても異なるが接着剤100重量部当り0.0001~1、なかでも0.001~0.7重量部で用いられる場合が多い。

主鎖分子内に上記(I)式で示される構造単位および活性イソシアネート基を含むプレポリマーと活性水素を有する多官能化合物との配合量は前記プレポリマーおよび多官能化合物の特性値、接着剤の要求性能によつて異なるが、接着性、耐熱性、耐久性（耐水性、耐湿熱性、耐候性）等の面で前記プレポリマーの100重量部当り多官能化合物を10~500重量部、中でも50~300重量部で用いられる場合が多い。本発明においてイソシアネート基（NCO）と活性水素（H）の当量比が0.9~2.0、好ましくは1.05~1.5の範囲内^{がよい}~~である~~。該当量比が0.9以上とすることにより、充分な架橋構造を形成し、耐久性及び耐水性を増大させることがで

きる。また該当量比を2以下にすることにより、水との反応により生ずる発泡を抑制し、より実用性のある十分な接着強度を得ることができる。

本発明に従う無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤はそのまま用いることができるが、通常のポリウレタン系接着剤に用いられるところの公知の配合処方を用いる事は本発明の目的を損なわない範囲で何等差しかかえ無い。そのような配合処方として例えば、リン系化合物の添加もしくはグラフト、エポキシ化合物の系加、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機フィラー、ガラスビーズ、各種溶剤類等の添加等がある。中でもタルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム等が好適に含有される場合が多い。

炭酸カルシウムは重質、軽質のいずれも用いることができる。該炭酸カルシウム等の添加剤は任意の表面処理を施こしたものでよい。脂肪族カルボン酸で表面処理された炭酸カルシウムは作業

性及び接着性の面から多用され、ロジン酸で処理された炭酸カルシウムはチクソトロピー性の面から多用され、ステアリン酸で処理された炭酸カルシウムは流動性の面から多用される。

二酸化チタンとしてはルチル型及びアナターズ型のいずれも用いることができる。ルチル型二酸化チタンは耐熱性及び耐候性の面で有利であり、特に構造用接着剤としての添加剤として好適である。一般にその表面は無機金属で処理されたものが多く、特にアルミニウムで処理された粒子が、前述の式(Ⅲ)で示されるポリイソシアネートにより得られたプレポリマーを用いる場合に、分散性が良く、多用できる。

上記より選ばれる無機フィラーは、その種類にもよるが、作業性、接着性の点で、平均粒径が $0.03 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ で使用される場合が多い。また配合される無機フィラーの量は、接着体の種類、要求性能、接着作業方法によっても異なるが、接着剤に対して5～75重量%、好ましくは15～60重量%の範囲である。

それらは活性イソシアネート基を含むプレポリマーに配合する場合、活性水素基を有す多官能化合物に配合する場合、その両者に配合する場合、さらには両者の混合時に配合する場合等があるが本発明の目的を損なわない範囲で任意に選択できる。

接着にあたっては、工程の作業性等によつて適当な混合方法が用いることができ、たとえば手攪拌、デイスペンサーによる攪拌塗布等がある。

この様にして得られた無溶剤ポリウレタン系反応型接着剤は、例えば建築関係、電気製品、玩具、家庭用品、光学機器、自動車等多岐多用に渡つて応用され有用なものである。

(実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の部は断りのない限り重量に関する。

(1) 接着操作及び接着強度測定

J I S K 6850に準じて測定した。

(2) 耐久試験(高温高湿特性)試験

試験片を70℃、95%RHの雰囲気下で2週間

保つた後、接着強度を測定し、接着特性をその保持率で以下の5段階評価に従つて示した。

- ◎ 保持率が100%であるもの
- ⊙ 保持率が95%以上であるもの
- 保持率が85～95%であるもの
- △ 保持率が60～85%であるもの
- × 保持率が60%以下であるもの

実施例1

数平均分子量2000のポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)グリコール(PMVL-1)の28.5部にMDI 42.9部及び本文中の式(Ⅲ)のポリイソシアネート28.6部を窒素気流下、80℃の条件で反応させイソシアネート末端プレポリマーを合成した。

一方、グリセリンにプロピレンオキシドを重付加反応させた末端水酸基の3官能ポリオールであつて、数平均分子量320のもの(以下PG-3と略す)1モルに対して、同平均分子量718のもの(以下PG-7と略す)を4モルの割合で混合し、末端に活性水素を有する多官能化合物を調整

した。該多官能化合物の水酸基価は253(mgKOH/g)である。

上記の多官能化合物にウレタン化触媒としてジブチルスズジラウレート(以下DBTDと略す)を1000ppm添加し活性水素含有物とした。

上記イソシアネート末端プレポリマーと多官能化合物とを(NCO)/(OH)と当量比が1.2/1となるように配合し、接着剤とした。

該接着剤を用い各種被着体を接着しその接着強度、高温高湿接着強度保持率を測定した。その結果、各種プラスチック特に硬質PVC、ABS樹脂等に良好な接着強度を示し、そのほかにもポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート樹脂、PPなどに強固に接着する。一般的にポリウレタン系の接着剤は、硬質PVC、ABS樹脂に対してはブライマー処理なしでは難接着とされていることから非常に特徴的な接着特性である。また、高温高湿下における接着強度の保持率も大きく、実用に十分耐えられる物である。結果をまとめて表1に示した。

ポリエステルジオールの分子量が1500であるポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)グリコール(PMVL-2)を用い、表1に記載の組成で接着剤を調整した。なお、プレポリマー中には11.5重量%のルチル型二酸化チタンを配合した。以下実施例1と同様にして各種被着体への接着特性を評価した。

結果を併せて表1に示した。表に示すように、数平均分子量2000のポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)グリコールを用いたときと同等もしくはそれ以上の接着強度が得られ、無機粉体の添加効果が確認される。

比較例1

ポリエステルポリオールとして数平均分子量2000のポリプロピレンエーテルグリコール(PPG)を用いる以外は実施例1と同様にして比較接着剤を作製し評価した。各種被着体に対する接着力は低く、また、耐高温高湿物性も不良であり本発明の効果は明確である。

比較例2

実施例2

実施例1の数平均分子量が2000であるPMVL-1に代えて数平均分子量が2000であるポリ(メチルペンタンセバケート)グリコール(PMPS)を用いる以外は実施例1と全く同様にして接着剤を調整した。以下実施例1と同様にして各種被着体を接着した。結果を併せて表1に示した。

実施例3

実施例1で用いたイソシアネート末端プレポリマーに不活性無機粉体としてタルク、多官能化合物には炭酸カルシウムを各々23.3重量%、30.0重量%含有させた後、各種被着体を接着しその接着強度を測定した。その結果無機粉体を含有することによって接着強度は高くなり各種プラスチックに対し非常に良好な接着性を得ることができた。そのうえ、高温高湿下における接着強度保持率は実施例1と同じ100%と高く、また、粘度、チクソトロピー性の付与等も可能になる。

結果は、表1に併せて示す。

実施例4

ポリエステルポリオールとしてPNOA-1に代えてエチレングリコールとアジピン酸から重縮合して得られた数平均分子量2000のポリエステルジオールを用いる以外は実施例1と同様にしてイソシアネート末端プレポリマーを得、同様にプラスチック接着剤の評価を行った。結果は表に示すが、比較例2のPPGよりも全体的に接着強度は上回っているが、高温高湿下での接着強度の保持率は非常に低くその値は60%にも満たないものであり、本発明の効果は明確である。

以下余白

表 1

		プレポリマー 配合液						活性水素含有物				配合比 NCO /OH (当量)	接 着 特 性						
		NCO 末端プレポリマー				無機粉体		多官能化合物			無機粉体 重量%		プラスチック接着強度					耐久性	
		ポリエステルジオール		イソシアネート(重量部)		シリカ (重量)	TiO ₂ (重量)	PG-3 モル	PG-7 モル	繰越 モル			CaCO ₃ 重量%	kg/cm ² **					
		種類(重量部)		TDI	MDI	ポリイソシアネート [※]							PVA	ABS	PC	PMMA	FRP		
実施例	1	PMVL-1	28.5		42.9	28.6			1	4	253		1.2	72B	70B	92B	35B	97B	◎◎
	2	PMPS	28.5		42.9	28.6			1	4	253		1.2	65B	55B	82B	28B	90B	◎
	3	PMVL-1	21.9		32.9	21.9	23.3		1	4	253	20	1.2	90B	75B	90B	40B	104B	◎◎
	4	PMVL-2	28.5	10	25.0	25.0		11.5	1	4.5	250	45	1.2	80B	75B	90B	38B	96B	◎◎
比較例	1	PPG	28.5		42.9	28.6			1	4	253		1.2	33	34	75B	30	75	△
	2	PEA	28.5		42.9	28.6			1	4	253		1.2	55B	50	61	32	70	×

* ポリイソシアネート $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$
 n は約1.2、平均官能基数は約3.2

** Bは材料破壊を示す

PPG 数平均分子量2000のポリ(プロピレンエーテル)グリコール

PEA 数平均分子量2000のポリ(エチレンアジペート)グリコール

(発明の効果)

以上説明したように、本発明に従えば、耐久性に優れ、構造用又は準構造用に適した優れた常態接着力を有する無溶剤ポリウレタン反応型接着剤を得ることができる。

特許出願人 株式会社 クラレ
 代理人 弁理士 本多 堅